

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-298186

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/00
C09K 11/06
// C07D265/36

(21)Application number : 07-105219

(71)Applicant :

TOYO INK MFG CO LTD

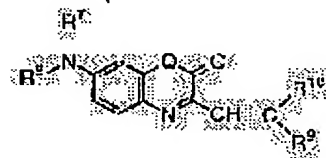
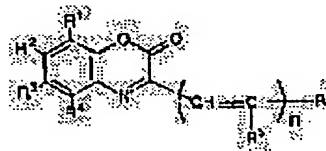
(22)Date of filing : 28.04.1995

(72)Inventor :

ENOKIDA TOSHIO
ONIKUBO SHIYUNICHI
TAMANO MICHIKO**(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THIS ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT MATERIAL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance emitting efficiency and emitting brightness in red color emission further to improve stability when used repeatedly, by using a prescribed compound as an element material.

CONSTITUTION: In a compound as shown by a formula I or a formula II having strong fluorescence, besides using as an emitting material, doping is performed by optimum ratio in an emitting material of quinoline metal complex or the like in an emitting layer, and optimum selection of high emitting efficiency and emitting wavelength can be performed. This compound is contained desirably by 0.001 to 50wt.% the emitting material. [in the formula, R1 to R4: hydrogen, halogen atom, amino group, mono or di substitution amino group, hydroxyl group, mercapt group, cyano group or substitution or non-substitution of the group, that is, namely alkyl group, alkoxy group, thioalkoxy group, aryloxy group, arylthio group, grease annular group, aromatic annular group, double group annular group, R5 to R10: hydrogen or substitution or non-substitution of the group, that is, namely alkyl group, grease annular group, aromatic annular group, double group annular group, n is 0 to 2 integer].

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-298186

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/00		9280-4H	C 0 9 K 11/00	F
	11/06	9280-4H		Z
// C 0 7 D 265/36			C 0 7 D 265/36	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-105219

(22) 出願日 平成7年(1995)4月28日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 根田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

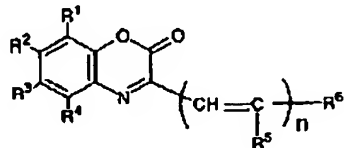
(57) 【要約】

【目的】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【構成】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

〔化1〕

〔式中、R¹～R⁴は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、脂環基、芳香族環基、複素環基を表し（隣接した置換基同士で環基を形成しても良い。）、R⁵、R⁶は、水素原子、アルキル基、脂環基、芳香族環基、複素環基を表す。nは0～2の整数を示す。〕

(2)

特開平8-298186

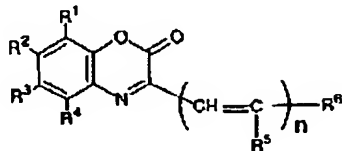
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

〔化1〕

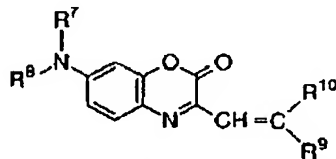


【式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表わし（隣接した置換基同士で結合して置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を形成しても良い。）、R⁵、R⁶は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。nは0~2の整数を示す。】

【請求項2】 下記一般式〔2〕で示される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔2〕

〔化2〕



【式中、R⁷~R¹⁰は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す（隣接した置換基同士で結合して置換もしくは未置換の複素環基を形成しても良い。）。】

【請求項3】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1もしくは請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2

【請求項4】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層がキノリン金属錯体および請求項1もしくは請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示用素子に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度を有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。

【0004】 有機EL素子の発光効率を向上させるために、発光層を発光材料であるホスト物質にゲスト物質をドープして作製する技術が開示されている。例えば、発光層中にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体をホスト物質に、クマリン色素等もしくは4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン（DCM）色素を蛍光性ゲスト物質としてドープした有機EL素子（ジャーナル・オブ・アブライド・フィジクス、65巻、3610ページ、1989年参照）があるが、これらの有機EL素子の発光効率は十分ではなく、フルカラー用の赤色発光用途には適していない。

【0005】 発光層中にトリス（8-ヒドロキシキノリ

(3)

特開平8-298186

ン) アルミニウム錯体をホスト物質に、キナクリドンもしくはキナゾリン化合物を蛍光性ゲスト物質としてドーピングした有機EL素子が開示されている(特開平05-70773号公報)。しかしながら、これらの有機EL素子の初期発光効率は向上しているが、ドーピング前後での発光色の変化はなく、連続して発光させた場合の劣化の問題もあり、実用上大きな問題があった。これは、発光層に少量の蛍光性ゲスト物質をドーピングする技術が困難なこと、および、開示されたキナクリドンもしくはキナゾリン化合物では、顔料分子同士が強固に凝集している等のために、発光層中へ均一にドーピングすることが困難である。このような理由から、発光層中へ均一にドーピングすることが容易な蛍光性ゲスト材料、赤色発光用、高い発光効率を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の開発が望まれているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、赤色発光であり、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式【1】で示される化合物の少なくとも一種の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の赤色発光効率が高く、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0007】

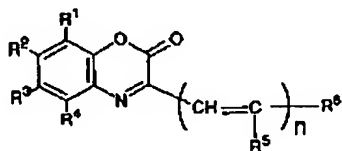
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式【1】で示される化合物である有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0008】一般式【1】

【0009】

【化3】

【化1】



【0010】【式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表わし(隣接した置換基同士で結合して置換

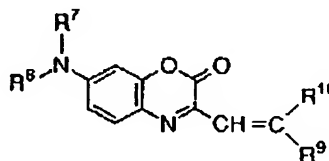
もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を形成しても良い。)、R⁵、R⁶は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。nは0~2の整数を示す。】

【0011】更に、本発明は、下記一般式【2】で示される化合物からなる有機EL素子材料に関する、

【0012】一般式【2】

【0013】

【化4】



【0014】【式中、R⁷~R¹⁰は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す(隣接した置換基同士で結合して置換もしくは未置換の複素環基を形成しても良い。)。】

【0015】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機EL素子において、少なくとも一層が一般式【1】もしくは一般式【2】で示される化合物を含有する層である有機EL素子に関する。

【0016】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機EL素子において、発光層がキノリン金属錯体および一般式【1】もしくは一般式【2】で示される有機EL素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0017】本発明の一般式【1】もしくは一般式

【2】で示される化合物に結合する置換原子および置換基の代表例としては以下のものがある。水素原子、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等がある。置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリブトロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1、3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2、4-シクロペンタジエン-1-イル基、イリデニル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。

(4)

特開平8-298186

5

る。置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

【0018】モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基等、置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基等がある。置換もしくは未置換の脂環基としては、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、4-メチルシクロヘキシル基等がある。

【0019】置換もしくは未置換の芳香族環基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3,5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、ホルミル基、o-, m-およびp-クロメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ビレニル基、クリセニル基、

6

2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0020】置換もしくは未置換の複素環基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ビリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルビリジル基、3-シアノビリジル基等があるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

【0021】一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示されるベンゾオキサジン誘導体は、 α -ケト酸もしくは α -ケトエステルによりアミノフェノールを環化して得られる(ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー、22巻、1275ページ、1985年)。さらに、ステリル、ブタジエン結合を付加する場合は、通常の合成法の中から選択されるが、この方法に限定されるものではない。

【0022】本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0023】

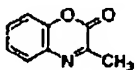
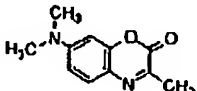
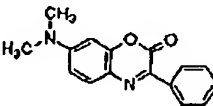
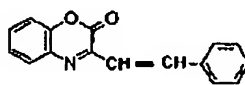
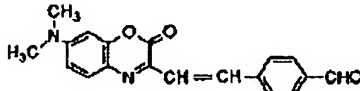
【表1】

(5)

特開平8-298186

7

8

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

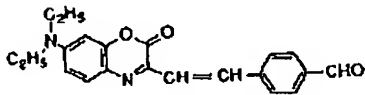
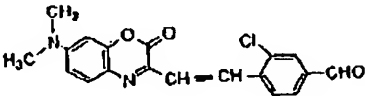
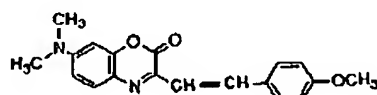
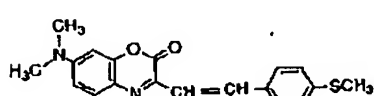
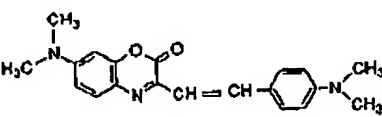
[0024]

(6)

特開平8-298186

9

10

化合物	化学構造
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

[0025]

30

(7)

特開平8-298186

11

12

化合物	化学構造
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

[0026]

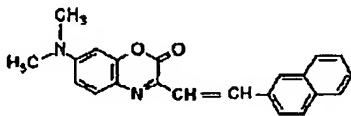
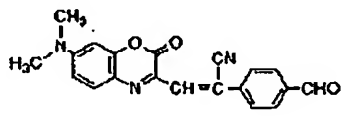
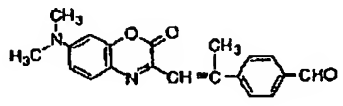
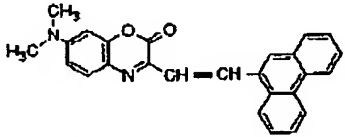
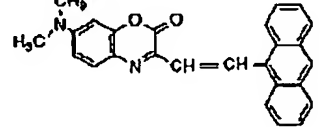
30

(8)

特開平8-298186

13

14

化合物	化学構造
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

[0027]

(9)

特開平8-298186

15

16

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	

[0028]

(10)

特開平8-298186

17

18

化合物	化学構造
(20)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

【0029】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔輸送材料もしくは電子輸送材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式【1】もしくは一般式【2】の化合物は、強い蛍光性を有しているの

で、発光材料として使用することも可能であるが、ドーピング材料として発光層中に最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能になった。

【0030】発光層の発光材料(ホスト物質)としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体等の金属錯体、発光補助材料(ゲスト物質)として一般式

【1】もしくは一般式【2】の化合物を使用して、発光

素子を得ることができる。一般式【1】もしくは一般式【2】の化合物は、発光層内において、ホスト物質に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~5重量%の範囲が効果的である。本発明の一般式【1】もしくは一般式【2】の化合物は、スピンコート法等の湿式成膜法では、溶剤への溶解性が高いので使用される各層中で均一に存在させることができる。従って、例えば発光層中で発光材料にドーピングする際にも、それぞれの電極から注入されたキャリアが、発光層内で均一に再結合することが可能になり、高輝度、長寿命の有機EL素子を作製するために極めて効果的である。

【0031】発光層には、発光材料および発光補助材料に加えて、必要があれば正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。

【0032】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。また、

(11)

特開平8-298186

19

正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0033】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテチウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0034】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0035】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が好適であるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0036】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-

20

ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0037】本発明の有機EL素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0038】発光材料であるキノリン錯体としては、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体が好ましいが、この他に、ビス(8-ヒドロキシキノリン)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-ヒドロキシキノリン)銅、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムオキサイド、トリス(8-ヒドロキシキノリン)ガリウム、トリス(8-ヒドロキシキノリン)インジウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、8-ヒドロキシキノリンリチウム、トリス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム等が挙げられる。

【0039】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジ型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0040】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層ま

(12)

特開平8-298186

21

たは正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、キナクリドン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0041】本発明の一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕の化合物は、発光材料として、もしくはドーピング材料として発光層内での使用することが望ましく、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。

【0042】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0043】以上のように、本発明では有機EL素子に一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕の化合物を用いたため発光効率を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには、低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化、発光時間を大幅に向上させ、有機EL素子の寿命向上に役立てることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、

22

表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(5)の合成方法

フラスコ中に、7-ジメチルアミノ-3-メチル-1,4-ベンゾオキサジン-2-オン10g、フタルアルデヒド12g、無水酢酸40mlを入れ、140℃で4時間加熱攪拌し析出した結晶を濾別、アセトンで洗浄、乾燥して桃赤色の針状結晶15.8gを得た。元素分析、分子量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルにより化合物(5)であることを確認した。

【0045】実施例1~30

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-(4-メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミンを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と表1に記載した本発明の化合物とを50:1の重量比で真空共蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで表2に示す結果が得られた。

【0046】

【表2】

(13)

特開平8-298186

23

24

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
1	(1)	870	1.9
2	(2)	1010	2.5
3	(3)	1160	2.5
4	(4)	920	1.9
5	(5)	1520	3.2
6	(6)	1480	3.1
7	(7)	1450	3.1
8	(8)	1550	3.3
9	(9)	1470	3.1
10	(10)	1550	3.5
11	(11)	1110	2.3
12	(12)	1500	3.2
13	(13)	1200	2.8
14	(14)	1210	2.8
15	(15)	1460	2.9
16	(16)	1300	2.5
17	(17)	1470	3.0
18	(18)	1480	3.1
19	(19)	1530	3.3
20	(20)	1440	3.1
21	(21)	1380	2.8
22	(22)	1110	2.8
23	(23)	1380	3.0
24	(24)	1550	3.3
25	(25)	1390	3.0
26	(26)	1560	3.4
27	(27)	1600	3.6
28	(28)	1550	3.5
29	(29)	1490	3.3
30	(30)	1710	3.9

【0047】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と本発明の化合物(5)とを50:1の重量比でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および陰極は、 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで赤色発光が観測され、 $1300\text{cd}/\text{m}^2$ の発光輝度が得られた。

【0048】実施例32

洗浄したITO電極付きガラス板上に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、本発明の化合物(12)、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、ポリカーボネート樹脂(希人化成: パンライトL-1250)を2:0.05:2:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および

陰極は、 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで赤色発光が観測され、 $470\text{cd}/\text{m}^2$ の発光輝度が得られた。

【0049】実施例33

30 洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と本発明の化合物(24)を100:1の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚30nmの発光層を作成し、その上にマグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで赤色発光が観測され、 $1220\text{cd}/\text{m}^2$ の発光輝度が得られた。

【0050】実施例34

発光層中に発光材料として本発明の化合物(20)のみを使用する以外は、実施例33と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子は直流電圧5Vで赤色発光が観測され、 $1050\text{cd}/\text{m}^2$ の発光輝度が得られた。

【0051】実施例35

50 洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェ

(14)

特開平8-298186

25

ニル)ーフェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と本発明の化合物(27)を100:1の比率で真空共蒸着法により膜厚30nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-lerl-ブチルフェニル)-5-(ピフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで赤色発光が観測され、約 1780cd/m^2 の発光輝度を得られた。

【0052】本実施例で示された全ての有機EL素子について、 3mA/cm^2 で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測できたが、同じ条件で作製した比較例の有機EL素子は、300時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半分以下になり、本発明の有機EL素子の効果は明白であった。これは、本発明の有機EL素子に使用する一般式[1]もしくは一般式[2]

26

の化合物は、溶剤に対する溶解性が極めて高いのでスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法に最適であることに加えて、真空加熱時の蒸発が容易であるために、蒸着、スパッタリング等の乾式成膜においても、均一で平滑な薄膜を形成することが可能である。そのため、発光材料に対して均一に存在し、濃度消光による発光効率の低下も解決でき、高い発光効率を持つ有機EL素子を容易に作製することが可能になった。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0053】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、本発明で示した化合物を有機EL素子に使用することにより、湿式および乾式成膜法が容易であり、発光材料に対して均一に存在し、濃度消光による発光効率の低下も解決でき、高い発光効率を持つ有機EL素子を容易に作製することが可能になった。